

10  
66-

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of  
the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORLED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

09/355946  
PCT/JP98/00713

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

23.02.98

2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1997年 2月24日

REC'D	14 APR 1998
WIPO	PCT

出 願 番 号  
Application Number:

平成 9年特許願第039091号

出 願 人  
Applicant (s):

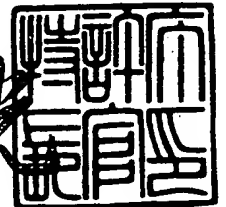
積水化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT

1998年 3月27日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

荒井 寿光



出証番号 出証特平10-3022108

【書類名】 特許願

【整理番号】 97P00164

【提出日】 平成 9年 2月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B29D 9/00  
B32B 27/32

【発明の名称】 ポリオレフィン成形体及びその製造方法

【請求項の数】 3

【発明者】

【住所又は居所】 京都市南区上鳥羽上調子町2-2 積水化学工業株式会  
社内

【氏名】 中村 雅則

【発明者】

【住所又は居所】 京都市南区上鳥羽上調子町2-2 積水化学工業株式会  
社内

【氏名】 山本 哲

【特許出願人】

【識別番号】 000002174

【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社

【代表者】 西澤 進

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005083

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリオレフィン成形体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均分子量が50万以下のポリオレフィンから構成されており、かつ20℃～80℃の平均線膨張率が $5 \times 10^{-5}$ 以下であるように、少なくともポリオレフィン延伸シート層を含むことを特徴とするポリオレフィン成形体。

【請求項2】 20℃～80℃の平均線膨張率がマイナスの複数枚のポリオレフィン延伸シートを用意し、ポリオレフィンを溶解する重合性モノマーを複数のポリオレフィン延伸シート間に介在させて加圧・加熱により接着することを特徴とする請求項1に記載のポリオレフィン成形体の製造方法。

【請求項3】 20℃～80℃の平均線膨張率がマイナスのポリオレフィン延伸シートと、20℃～80℃の平均線膨張率がプラスのポリオレフィン延伸もしくは未延伸シートとを用意し、ポリオレフィンを溶解し易い重合性モノマーを前記ポリオレフィン延伸シートとポリオレフィン延伸もしくは未延伸シートとの間に介在させて加圧・加熱により接着することを特徴とする請求項1に記載のポリオレフィン成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリオレフィン成形体及びその製造方法に関し、より詳細には、高い剛性を有し、かつ加熱寸法安定性に優れた実質的にポリオレフィンのみからなるポリオレフィン成形体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

特公平7-84034号公報には、ガラス繊維などの異種強化材料を用いないポリオレフィン系繊維強化樹脂成形体が開示されている。ここでは、ポリオレフィン樹脂をマトリクスとし、シラン架橋超高分子量ポリエチレン繊維を強化材として含有させることにより、ポリオレフィン成形体が構成されており、ガラス繊

維等の異種の強化材料を使用していないため、機械的強度に優れているだけでなく、軽量のポリオレフィン成形体を得られるとされている。

#### 【0003】

しかしながら、上記先行技術に記載のポリオレフィン成形体では、強化材料として、超高分子量ポリエチレンのシラン架橋体を用いているため、工程上、大量の可塑剤を使用する必要があった。そのため、製造工程が非常に複雑であり、工業的に生産することが困難であった。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、ガラス繊維等の異種強化材料を用いていないにも関わらず、機械的物性及び加熱寸法安定性に優れており、さらに容易に製造し得るポリオレフィン成形体及びその製造方法を提供することにある。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

請求項1に記載の発明は、重量平均分子量が50万以下のポリオレフィンから構成されており、かつ20℃～80℃の平均線膨張率が $5 \times 10^{-5}$ 以下であるように、少なくともポリオレフィン延伸シート層を含むことを特徴とするポリオレフィン成形体である。

#### 【0006】

請求項2に記載の発明は、20℃～80℃の平均線膨張率がマイナスの複数枚のポリオレフィン延伸シートを用意し、ポリオレフィンを溶解する重合性モノマーを複数のポリオレフィン延伸シート間に介在させて加圧・加熱により接着することを特徴とする請求項1に記載のポリオレフィン成形体の製造方法である。

#### 【0007】

請求項3に記載の発明は、20℃～80℃の平均線膨張率がマイナスのポリオレフィン延伸シートと、20℃～80℃の平均線膨張率がプラスのポリオレフィン延伸もしくは未延伸シートとを用意し、ポリオレフィンを溶解し易い重合性モノマーを前記ポリオレフィン延伸シートとポリオレフィン延伸もしくは未延伸シートとの間に介在させて加圧・加熱により接着することを特徴とする請求項1に

記載のポリオレフィン成形体の製造方法である。

以下、本発明の詳細を説明する。

【0008】

請求項1に記載の発明に係るポリオレフィン成形体

請求項1に記載の発明に係るポリオレフィン成形体は、重量平均分子量が50万以下のポリオレフィンから構成されている。重量平均分子量が50万を超えると、少なくとも含まれているポリオレフィン延伸シート層を構成するに際し、延伸原反シートの成形が困難となり、また、延伸性も悪く高倍率延伸が不可能となるからである。なお、ポリオレフィンの重量平均分子量の下限については、特に限定されるものではないが、重量平均分子量が5万以下になると樹脂自体がもろくなるため、延伸性が損なわれることがある。

【0009】

上記重量平均分子量の測定方法としては、試料を加温したオージクロルベンゼンなどの溶剤に溶かした後、カラムに注入し、溶出時間を測定する、いわゆるゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（高温GPC法）により測定するのが一般的であり、本明細書においても、この方法により測定された重量平均分子量を記載することとする。

【0010】

また、上記重量平均分子量の範囲を、メルトフローレート（以下、MI）から考慮すると、約0.1以上、20以下の範囲が好ましい。MIがこの範囲外では、高倍率延伸が困難となることがある。なお、メルトフローレートとは、JIS K 6760に規定されている熱可塑性樹脂の溶融粘度を表す指標をいう。

【0011】

請求項1に記載の発明に係るポリオレフィン成形体では、上述のように、20℃～80℃の平均線膨張率が $5 \times 10^{-5}$ 以下であるように、少なくともポリオレフィン延伸シート層が含まれている。ここで、線膨張率とは、物質の寸法が温度によって膨張していく割合を示す尺度である。線膨張率の測定方法としては、TMA（機械分析）により、昇温中の物質の寸法を精密に測定していく方法が一般的であるが、本明細書においては、後述の実施例で示したように、20℃及び8

0℃における寸法差から簡易的にこの温度範囲の平均線膨張率を計算する方法で評価した。20℃から80℃の間には、ポリオレフィンの線膨張率では大きい変曲点が存在しないため、上記のような簡易な方法により、十分に評価し得るものである。

#### 【0012】

一般には、ポリオレフィンの20℃～80℃における平均線膨張率は延伸しない状態では、 $5 \times 10^{-5}$ よりも大きいが、請求項1に記載の発明にかかるポリオレフィン成形体では、ポリオレフィン延伸シート層を含むため、上記のように20℃～80℃の平均線膨張率が $5 \times 10^{-5}$ 以下とされている。言い換えれば、平均線膨張率が $5 \times 10^{-5}$ 以下であるように、ポリオレフィンに延伸シート層が含まれている。平均線膨張率が $5 \times 10^{-5}$ を超えると、熱寸法安定性が悪くなり、機械的物性が低下する。好ましくは、20℃～80℃の平均線膨張率は0もしくは0に近い値とされ、それによって熱寸法安定性がより一層高められる。

#### 【0013】

請求項1に記載の発明に係るポリオレフィン成形体において、20℃～80℃の平均線膨張率が $5 \times 10^{-5}$ 以下となるように、少なくともポリオレフィン延伸シート層を含ませる態様については、特に限定されるものではないが、後述の請求項2、3に記載の発明に係る製造方法を好適に用いることができる。

#### 【0014】

例えば、請求項3に記載の発明においては、上記線膨張率がマイナス約1の値を持つポリオレフィン延伸シートと上記線膨張率がプラス約10の値を持つポリオレフィンシートとを交互に積層する場合の両者の厚み比は、前者1に対して後者は通常5以下、好ましくは4以下とする。

#### 【0015】

また、使用するポリオレフィン樹脂については、特に限定されるものではなく、例えば、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ホモポリプロピレン、ブロックポリプロピレンなどを用いることができる。もっとも、ポリオレフィン延伸シート層を構成するためのポリオレフィンについては、好ましくは、延伸後の弾性率を考慮すると理論弾性率の高いポリエチレン

を用いることが好ましく、特に、結晶性の高い高密度ポリエチレンがより好ましい。

#### 【0016】

請求項1に記載の発明において、ポリオレフィン成形体は、全体が重量平均分子量が50万以下のポリオレフィンから構成されており、上記のように少なくともポリオレフィン延伸シート層を含むが、ポリオレフィン延伸シート層以外については、ポリオレフィン未延伸シート層により構成されていてもよく、あるいは請求項2に記載の発明に係る製造方法による得られるように、複数のポリオレフィン延伸シート層を接着性材料により接着し、一体化することにより構成してもよい。

#### 【0017】

##### 請求項2に記載の発明に係るポリオレフィン成形体の製造方法

請求項2に記載の発明では、20℃～80℃の平均線膨張率がマイナスの複数枚のポリオレフィン延伸シートを用意する。この場合、ポリオレフィン延伸シートに用いられるポリオレフィン樹脂として、請求項1に記載の発明において説明したように特に限定されず、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ホモポリプロピレン、ブロックポリプロピレンなどを用いることができ、延伸後の弾性率を考慮すると、好ましくは理論弾性率の高いポリエチレンが用いられ、より好ましくは結晶性の高い高密度ポリエチレンが用いられる。

#### 【0018】

上記ポリオレフィン延伸シートを得るに際し、ポリオレフィン樹脂以外に、必要に応じて架橋助剤や光ラジカル重合開始剤等を添加しておいてもよい。架橋助剤としては、トリアリルシアヌレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジアリルフタレートなどの多官能モノマーを例示することができ、光ラジカル重合開始剤としては、ベンゾフェノン、チオキサントン、アセトフェノン等を例示することができる。これらの架橋助剤や光ラジカル重合開始剤の添加量は特に限定されるものではないが、架橋を速やかに進行させるには、通常、ポリオレフィン延伸シートを構成しているポリオレフィン樹脂100重量部に対し、1.



0～2.0重量部の範囲とされる。

【0019】

ポリオレフィンシートを得る方法については、特に限定されるものではなく、上述したポリオレフィン樹脂を混練機で混練した後、シートダイを通してシート状に押し出し、冷却する方法が採用することができる。ポリオレフィンシートの厚みについては、0.5～4mmの範囲とすることが好ましい。0.5mm以下では、延伸後のシート厚みが薄くなりすぎ、取扱いに際しての強度が十分な大きさとしないことがあり、4mmを超えると延伸が困難となることがある。

【0020】

また、上記ポリオレフィン延伸シートの延伸倍率については、使用するポリオレフィン樹脂の種類によっても異なるが、20℃～80℃の平均線膨張率がマイナスとなるように延伸倍率が設定される。好ましくは、この延伸倍率は、20～40倍の範囲とされる。20倍未満の延伸では、ポリオレフィンの種類の如何に関わらず、線膨張率をマイナスの値に制御することが困難となることがあり、また機械的強度を高める効果も小さいことがある。延伸倍率が40倍を超えると、延伸操作の制御が困難となることがある。

【0021】

請求項2に記載の発明において用意されるポリオレフィン延伸シートを得るための延伸温度については、特に限定されるものではないが、85℃～120℃の範囲とすることが好ましい。120℃以上では、シートが切れ易くなり、高倍率延伸成形が困難となることがあり、85℃未満では、延伸シートが白化し易くなり、やはり高倍率延伸が困難となることがある。

【0022】

延伸方法についても、特に限定されるものではないが、通常の一軸延伸方法、特にロール延伸法が好適に用いられる。ロール延伸法とは、速度の異なる2対のロール間に延伸原反を挟み、延伸原反を加熱しつつ引っ張る方法であり、一軸方向のみに強く配向させることができる。この場合、2対のロールの速度比が延伸倍率となる。

【0023】

比較的厚いシートの場合には、ロール延伸法のみでは円滑な延伸が困難となる  
ことがあり、そのような場合には、ロール延伸に先立ちロール圧延処理を行っ  
てもよい。ロール圧延処理とは、一对の反対方向に回転する圧延ロール間に、該圧  
延ロール間の間隔よりも厚い延伸原反を挿入し、原反の厚みを減少させると同時  
に長さ方向に伸長させることにより行われる。ロール圧延処理が施されたシート  
は、予め配向処理が成されているので、次のロール延伸により、一軸方向に円滑  
に延伸される。

#### 【0024】

上記延伸工程において上記延伸温度を満たすには、シートの予熱温度、ロール  
温度及び雰囲気温度を調節すればよい。

請求項2に記載の発明では、上記ポリオレフィン延伸シートを用意した後、ポ  
リオレフィンを溶解する重合性モノマーを複数のポリオレフィン延伸シート間に  
介在させて加圧・加熱により接着する。

#### 【0025】

上記重合性モノマーとしては、ポリオレフィンを溶解する重合性モノマーであ  
れば特に限定されず、通常、不飽和二重結合を分子中に含んだ化合物が用いられ  
、1分子中の不飽和二重結合数は2以上、すなわち多官能であってもよい。しか  
しながら、ポリオレフィンに親和性が低いモノマー、すなわち、SP値（溶解性  
パラメーター）が使用するポリオレフィンと大きく離れたモノマーについては、  
加温した場合のポリオレフィンの溶解性が低くなるため、好ましくない。

#### 【0026】

さらに、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなど  
のビニルシランのように、立体障害が大きくかつ単独重合し難いもの、あるいは  
無水マレイン酸のように官能基の極性が強く、単独重合し難いモノマーについて  
は、他の成分を加えて共重合するなどの方法を採用し、重合性を高める必要があ  
る。

#### 【0027】

上記重合性モノマーの具体例としては、スチレン、ジビニルベンゼン、ジアリ  
ルフタレートモノマー、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリプロ

ピレングリコールジアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのメタクリルまたはアクリルモノマーを挙げることができるが、なかでも、ポリエチレンと親和性の高いスチレンモノマーが好適に用いられる。

【0028】

また、重合性を高めるために、上記重合性モノマーに、さらに過酸化物を加えることが好ましい。上記過酸化物としては、ジクミルパーオキシド、ジターシャリーブチルパーオキシド、ターシャリーブチルパーオキシピバレート、ターシャリーブチルパーオキシイソブチレートなどを好適に用いることができる。

【0029】

上記過酸化物を添加する場合、重合性モノマーとの混合割合などについては特に限定されるものではないが、通常、重合性モノマー100重量部に対し、過酸化物は0.01～1重量部の範囲で用いられる。過酸化物が0.01重量部未満の場合には、過酸化物を加えたことによる重合性改善効果が十分得られないことがあり、1重量部を超えると、それ以上重合性を高める効果が増大しないことがある。

【0030】

重合性モノマーを複数枚のポリオレフィン延伸シート間に介在させる方法についても特に限定されるものではない。もっとも、工程が容易であるため、重合性モノマー溶液をポリオレフィン延伸シート表面に塗布する方法が好適に用いられる。この場合、塗布量については、ポリオレフィン延伸シート100重量部に対し、重合性モノマー（溶剤を含まない）0.01～2.0重量部の範囲が好ましい。0.01重量部未満では、十分な接着効果を得ることが困難となることがあり、2.0重量部を超えると、逆に接着効果が阻害されることがある。

【0031】

重合性モノマー溶液を塗布する場合の具体的な塗布方法についても特に限定されるものではなく、ポリオレフィン延伸シートを積層する前、または重ね合わせた積層体を、重合性モノマー溶液あるいは重合性モノマーと上記過酸化物との混合溶液に浸漬した後、一對のロール間で搾る方法で表面に均一に塗布する方法を挙げることができる。

## 【0032】

また、上記ポリオレフィン延伸シートについては、耐熱性を高めるために、特に、重合性モノマーを用いた加熱条件下の接着に耐え得るために、あるいは、最終的なポリオレフィン成形体の耐熱性や耐クリープ性を高めるために、架橋処理を施してもよい。架橋は、電子線照射あるいは紫外線照射によって行い得る。

## 【0033】

電子照射量については、使用するポリオレフィン延伸シートの組成及び厚みによっても異なるが、通常、 $1\sim 20\text{Mrad}$ 、好ましくは $3\sim 10\text{Mrad}$ とされる。また、電子線照射により架橋する場合、前述した架橋助剤をポリオレフィン延伸シートに加えておけば、架橋が円滑に進行する。

## 【0034】

紫外線照射量については、通常、 $50\sim 800\text{mW}/\text{cm}^2$ 、好ましくは、 $100\sim 500\text{mW}/\text{cm}^2$ とされる。紫外線照射により架橋する場合には、前述した光重合開始剤や架橋助剤を加えておけば、紫外線照射による架橋を容易に行うことができる。

## 【0035】

請求項2に記載の発明では、上述のようにして用意された複数枚のポリオレフィン延伸シート間に上記重合性モノマーを介在させて、加圧・加熱により接着するが、この加熱及び加圧条件については、使用するポリオレフィン延伸シート及び重合性モノマーによって異なるため、一義的には定め得ないが、通常、 $0.1\sim 5\text{kg}/\text{cm}^2$ の範囲の圧力、及びポリオレフィン樹脂の融点以下の温度が好ましい。圧力が上記範囲外では、成形中に積層体の形状が乱れるおそれがあり、また接着に際しての加熱温度が、ポリオレフィン樹脂の融点を超えると、成形中に収縮等により積層体の形状が乱れる可能性があり、かつ線膨張率にも悪影響を与えることがある。

## 【0036】

この加圧・加熱により接着する具体的な方法についても特に限定されるものではないが、例えば、加熱された対のプレス板を用い、一对のプレス板間に複数枚のポリオレフィン延伸シートを上記重合性モノマーを間に介在させて積層したも

のを配置し、上記圧力をかけつつ、接着・一体化する。

【0037】

その後、通常は、冷却プレス等により冷却するが、場合によっては自然放冷してもよい。加熱・加圧時間及び冷却時間については、特に限定されるものではないが、通常、それぞれ2分～10分程度の時間で行い得る。

【0038】

請求項3に記載の発明

請求項3に記載の発明では、まず、20℃～80℃の平均線膨張率がマイナスのポリオレフィン延伸シートと、20℃～80℃の平均線膨張率がプラスのポリオレフィン延伸もしくは未延伸シートとを用意する。

【0039】

前者、すなわち、20℃～80℃の平均線膨張率がマイナスのポリオレフィン延伸シートについては、上述した請求項2に記載の発明におけるポリオレフィン延伸シートを用意する工程と同様に行われる。従って、この工程については、請求項2に記載の発明の説明を援用することにより省略する。

【0040】

20℃～80℃の平均線膨張率がプラスのポリオレフィン延伸もしくは未延伸シートを用意する工程については、上記平均線膨張率がマイナスのポリオレフィン延伸シートと、延伸倍率を異ならせることを除いては、同様にして行うことができる。

【0041】

すなわち、ポリオレフィンシートの20℃～80℃の平均線膨張率は、未延伸の場合、通常 $10 \times 10^{-5}$ 程度である。また、ポリオレフィンシートを延伸した場合、延伸倍率を高めるほど、上記平均線膨張率を低めることができる。従って、20℃～80℃の平均線膨張率がプラスのポリオレフィンシートを得る工程については、未延伸のポリオレフィンシートを用いる方法、あるいはポリオレフィンシートを低倍率に延伸する方法が挙げられる。

【0042】

低倍率に延伸する方法については、使用するポリオレフィン樹脂によっても異

なるが、通常、20倍未満に延伸することにより達成し得る。20倍以上に延伸した場合には、上記平均線膨張率をプラスの値に制御することが困難となることがある。

【0043】

なお、上記平均線膨張率がプラスのポリオレフィン延伸もしくは未延伸シートを構成する材料及び架橋等については、前述した平均線膨張率がマイナスのポリオレフィン延伸シートと同様であるため、その説明を援用することにより省略する。

【0044】

請求項3に記載の発明では、上記ポリオレフィン延伸シートと、ポリオレフィン延伸もしくは未延伸シートと、ポリオレフィンを溶解し易い重合性モノマーを間に介在させて加圧・加熱により接着する。この重合性モノマーについては、請求項2に記載の発明で用いた重合性モノマーと同様のものを用いることができ、かつ加圧・加熱により接着する工程についても、請求項2に記載の発明と同様に行い得るため、請求項2に記載の発明についての説明を援用する。

【0045】

請求項3に記載の発明においても、上記のように、ポリオレフィン延伸シートと、ポリオレフィン延伸もしくは未延伸シートとを接着した後、通常は冷却する。この冷却についても、請求項2に記載の発明と同様に行い得る。

【0046】

作用

請求項1に記載の発明に係るポリオレフィン成形体では、重量平均分子量が50万以下のポリオレフィンを用いているため、上記ポリオレフィン延伸シート層を容易に形成することが可能とされている。また、20℃～80℃の平均線膨張率が $5 \times 10^{-5}$ 以下となるように上記ポリオレフィン延伸シート層が含まれているので、ポリオレフィン成形体の寸法安定性及び機械的物性が高められている。

【0047】

請求項2に記載の発明では、20℃～80℃の平均線膨張率がマイナスの複数枚のポリオレフィン延伸シートを、上記重合性モノマーを間に介在させて加熱・

加圧により接着するものであるため、全体として $20^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ の平均線膨張率が $5\times 10^{-5}$ 以下のポリオレフィン成形体得られる。この場合、ポリオレフィン延伸シート間は強固に接着される。これは、加熱により重合性モノマー中に溶け出したポリオレフィン分子が、次に起こる重合性モノマーの重合により急激に不溶化し、再結晶することにより、シート界面が再結晶ポリオレフィン樹脂を介して強力に接着固定されるためと考えられる。

## 【0048】

なお、重合性モノマーを用いずに、単にキシレン、トルエン、オクタン、デカンなどのポリオレフィンを溶解し易い溶剤を用いても、同様に、ポリオレフィン延伸シート同士を接着することは一応可能であるが、この場合には、後に乾燥工程を設けて溶剤を揮散させる必要が生じる。

## 【0049】

従って、請求項2に記載の発明では、上記重合性モノマーを用いているため、煩雑な揮散処理を行う必要がなく、よって、ポリオレフィン延伸シートが強固に接合された、しかも上記平均線膨張率が $5\times 10^{-5}$ 以下のポリオレフィン成形体を容易に得ることができる。

## 【0050】

請求項3に記載の発明においても、上記平均線膨張率がマイナスのポリオレフィン延伸シートと、上記平均線膨張率がプラスのポリオレフィン延伸もしくは未延伸シートと、重合性モノマーを間に介在させて加熱・加圧により接着しているため、請求項2に記載の発明の場合と同様に、溶剤の揮散処理などを必要とせずに、容易に請求項1に記載の発明に係るポリオレフィン成形体を得ることができる。また、請求項3に記載の発明では、 $20^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ の平均線膨張率がマイナスのポリオレフィン延伸シートと、プラスのポリオレフィン延伸もしくは未延伸シートとを組み合わせているため、 $20^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ の平均線膨張率が $5\times 10^{-5}$ 以下のポリオレフィン成形体を得るにあたり該平均線膨張率を容易に制御することができる。

## 【0051】

すなわち、上記平均線膨張率がマイナスのポリオレフィン延伸シートと、プラ

スのポリオレフィン延伸もしくは未延伸シートの種類や積層枚数を異ならせることにより、上記平均線膨張率を容易にコントロールすることができ、例えば、平均線膨張率が0及び0近傍のポリオレフィン成形体を容易に提供することができる。

【0052】

【実施例】

#### 実施例1

高密度ポリエチレン（商品名：HY540、三菱化学社製、MI=1、融点133℃、重量平均分子量30万）100重量部に対して、ベンゾフェノン（光重合開始剤）1重量部を配合し、30mm二軸押出機にて樹脂温度200℃で熔融混練し、Tダイにてシート状に押出し、冷却ロールにて冷却し、厚み1.0mm、幅100mmの未延伸シートを得た。

【0053】

上記未延伸シートを用い、表面温度100℃に設定された6インチロール（小平製作所製）を用いて圧延倍率8倍にロール圧延し、その後、得られた圧延シートを繰り出し速度2m/分のロールで繰り出し、雰囲気温度85℃に設定された加熱炉を通して、引き取り速度8m/分のロールで引き取り、4倍にロール延伸し、巻き取った。さらに、得られたシートに、両面より高圧水銀灯を5秒間照射して架橋処理を施した。最後に、得られたシートに無張力下にて130℃で1分間の緩和処理を施した。

【0054】

上記操作を経て得られた延伸シートは、幅50mm、厚み0.09mmで透明であった。なお、総延伸倍率は約30倍であった。

得られた延伸シートのゲル分率を後述の測定法で測定したところ、約70%であった。また、線膨張率（後述の測定方法による）は、 $-1.4 \times 10^{-5}$ であった。

【0055】

高密度ポリエチレン（商品名：HY540、三菱化学社製、MI=1、融点133℃、重量平均分子量30万）を30mm二軸押出機にて樹脂温度200℃で



熔融混練し、Tダイにてシート状に押出し、冷却ロールにて冷却し、厚み0.4 mm、幅50 mmの未延伸シートを得た。この未延伸シートの線膨張率は、 $10 \times 10^{-5}$ であった。

【0056】

上記した2種のポリエチレンシート、すなわち上記延伸シートと、線膨張率 $10 \times 10^{-5}$ の未延伸シートに、表1に示す過酸化物と重合性モノマーとの混合溶液をロールコーターにより均一に表面塗布した後、それぞれ10枚づつを交互に積層した。なお、重合性モノマー（溶剤を含まない）塗布量はポリエチレン樹脂100重量部に対して約1重量部とした。

【0057】

得られた積層体を、表面温度120℃で制御されたプレス機を用いて、プレス圧力 $1 \text{ kg/cm}^2$ で、7分間プレスし、重合性モノマーを重合させポリエチレン成形体を得た。その後プレスよりポリエチレン成形体を取り出し、水冷プレスに挟み、プレス圧力 $1.0 \text{ kg/cm}^2$ でプレスしながら冷却し、実施例1のポリエチレン成形体を得た。

【0058】

得られた板状のポリエチレン成形体サンプルは、幅65 mm、厚み4.1 mmであった。このサンプルの物性を以下の評価法にて評価し、表2に結果を示した。

【0059】

（引張強度、引張弾性率）

JIS K 7113の引っ張り試験方法に準じて、サンプルの引っ張り物性を評価し、表2に結果を記載した。

【0060】

（ゲル分率）

サンプル40 mgを130℃のキシレンに24時間浸漬した後、不溶解分の重量を測定し、その不可溶分の重量の溶解前のサンプル重量に対する重量%を計算する。

【0061】

(平均線膨張率)

サンプルに約150mmの標線を記入した後、20℃の恒温槽中で1時間状態処理し、標線間距離を20℃の状態に測定する。次いで、サンプルを80℃の恒温槽中で1時間放置した後、同様に標線間距離を測定する。この操作を3回繰り返す、2回目と3回目の20℃と80℃の標線間距離を求め、下記の式により平均線膨張率を計算した。

【0062】

【数1】

$$\text{線 膨 張 率} = \frac{(\text{80℃の標線間距離}) - (\text{20℃の標線間距離})}{60 \times (\text{20℃の標線間距離})}$$

【0063】

【表1】

	配 合 薬 品	配合部数 (重量部)
実施例 及び 比較例	スチレンモノマー (和光純薬社製) ターシャリーブチルパーオキシビナイル (化薬アクゾ社製) ジビニルベンゼン (和光純薬社製)	100 0.25 1

【0064】

実施例2

実施例1において、未延伸シートの厚みを0.3mmとしたこと以外は、全て実施例1と同様にしてポリエチレン成形体サンプルを得、評価した。

【0065】

実施例3

実施例1において、未延伸シートの厚みを0.2mmとしたこと以外は、全て実施例1と同様にしてポリエチレン成形体サンプルを得、評価した。

【0066】

実施例4

実施例1において、延伸シートのみを40枚重ねて積層体を形成したこと以外は、全て実施例1と同様にしてポリエチレン成形体サンプルを得、評価した。

【0067】

比較例1

実施例1において、未延伸シートのみを15枚重ねて積層体を形成したこと以外は、全て実施例1と同様にしてポリエチレン成形体サンプルを得、評価した。

【0068】

【表2】

	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	引張弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> )	平均線膨張率
実施例1	2200	51000	$4.1 \times 10^{-5}$
実施例2	3100	68000	$2.5 \times 10^{-5}$
実施例3	4050	144000	$0.5 \times 10^{-5}$
実施例4	8050	249000	$-1.4 \times 10^{-5}$
比較例1	340	12000	$10.9 \times 10^{-5}$

【0069】

表2より、比較例1では、延伸ポリエチレンシート層を含まず、ポリエチレン成形体サンプルの20℃～80℃の平均線膨張率が $10.9 \times 10^{-5}$ と $5 \times 10^{-5}$ より大きいためか、引張強度及び引張弾性率が低かった。

【0070】

これに対して、実施例1～4では、延伸ポリエチレンシート層を含んでおり、かつ平均線膨張率が $4.1 \times 10^{-5}$ 以下であるため、引張強度及び引張弾性率が高かった。

【0071】

なお、実施例4において平均線膨張率がマイナスの値となっているのは、延伸ポリエチレンシートのみを用いているためである。

【0072】

【発明の効果】

請求項1に記載の発明では、重量平均分子量が50万以下のポリオレフィンからなり、かつ20℃～80℃の平均線膨張率が $5 \times 10^{-5}$ 以下であるように、少なくともポリオレフィン延伸シート層を含むように構成されているので、熱寸法安定性に優れ、かつ内部にポリオレフィン延伸シート層を有するので機械的物性も高められた剛性の高いポリオレフィン成形体を提供することができる。また、ガラス繊維などの異種の強化材料を用いる必要がないため、上記のように剛性の高いポリオレフィン成形体の軽量化も果たし得る。

【0073】

さらに、特公平7-84034号公報に記載の先行技術では、超高分子量ポリエチレンのシラン架橋体を用いているため、大量の可塑剤を使用する必要があったのに対し、請求項1に記載の発明に係るポリオレフィン成形体では、このような超高分子量ポリエチレンのシラン架橋体を用いる必要がないため、大量の可塑剤を使用する必要はない。よって、製造工程の簡略化を図ることができ、高剛性及び軽量のポリオレフィン成形体を工業的に容易に量産することができる。

【0074】

また、請求項2に記載の発明に係るポリオレフィン成形体の製造方法では、20℃～80℃の平均線膨張率がマイナスの複数枚のポリオレフィン延伸シートを、上記重合性モノマーを間に介在させて加熱・加圧により接着することにより、上記請求項1に記載のポリオレフィン成形体を製造することができる。この場合、ポリオレフィン延伸シートを用意する工程について、通常のポリオレフィンシートの成形及び延伸工程により容易に行うことができ、かつ平均線膨張率のコン

トロールも延伸倍率の制御により容易に行うことができる。

【0075】

また、上記重合性モノマーを用いて複数枚のポリオレフィン延伸シートを接着するものであるため、接着された複数枚のポリオレフィン延伸シート間の接着強度も十分な大きさとなる。従って、比較的簡単な工程で、軽量及び剛性の高い請求項1に記載の発明に係るポリオレフィン成形体を提供することができる。

【0076】

同様に、請求項3に記載の発明においても、20℃～80℃の平均線膨張率がマイナスのポリオレフィン延伸シート及びプラスのポリオレフィン延伸もしくは未延伸シートは、通常のポリオレフィンシートの成形及び延伸方法を用いて容易に得ることができる。加えて、上記ポリオレフィン延伸シート及びポリオレフィン延伸もしくは未延伸シートを重合性モノマーを介して接着するものであるため、ポリオレフィン延伸シートとポリオレフィン延伸もしくは未延伸シートとが強固に接着される。よって、請求項2に記載の発明の場合と同様に、比較的簡単な工程により、軽量であり、剛性の高い請求項1に記載の発明に係るポリオレフィン成形体を容易に提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ガラス繊維などの異種強化材料を用いることなく、機械的物性及び加熱寸法安定性に優れており、さらに容易に製造し得る軽量のポリオレフィン成形体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 20℃～80℃の平均線膨張率がマイナスの複数枚のポリオレフィン延伸シートを用意し、ポリオレフィンを溶解する重合性モノマーをポリオレフィン延伸シート間に介在させて加熱・加圧により接着する方法、あるいは20℃～80℃の平均線膨張率がマイナスのポリオレフィン延伸シートと、プラスのポリオレフィン延伸もしくは未延伸シートと、重合性モノマーを間に介在させて加熱・加圧により接着することにより、重量平均分子量50万以下のポリオレフィンからなり、20℃～80℃の平均線膨張率が $5 \times 10^{-5}$ 以下とされたポリオレフィン成形体を得る。

【選択図】 なし

【書類名】  
【訂正書類】

職権訂正データ  
特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

申請人

【識別番号】

000002174

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

【氏名又は名称】

積水化学工業株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002174]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

氏 名 積水化学工業株式会社